

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053495

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl. C30B 29/38

C30B 23/00

(21)Application number : 09-094078

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 11.04.1997

(72)Inventor : TANAKA MOTOYUKI
SOGABE KOICHI

(30)Priority

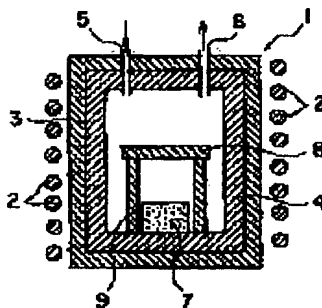
Priority number : 08141236 Priority date : 04.06.1996 Priority country : JP

(54) NITRIDE SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a nitride single crystal having high quality to satisfy the characteristics for practical use and a sufficiently large size to enable the practical use as a bulk material and to provide a process for the easy and efficient production of the single crystal.

SOLUTION: A powdery mixture of a nitride powder and an oxide powder or a powdery amorphous nitride is used as a raw material powder 7 and heated in nitrogen atmosphere at a temperature lower than the sublimation temperature or the melting temperature of the nitride to effect the decomposition and evaporation of the nitride powder and the growth of the crystal of the decomposed and evaporated component from the



vapor phase on a substrate 8. A large-sized nitride single crystal containing little impurity and

having a dimension of e.g. $\geq 10\text{mm}$ in length and width and $\geq 300\mu\text{m}$ thick or $\geq 20\text{mm}$ long and $\geq 10\mu\text{m}$ diameter can be produced in a short time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53495

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl.⁶

C 3 0 B 29/38

識別記号

庁内整理番号

F I

C 3 0 B 29/38

技術表示箇所

C

A

D

Z

23/00

23/00

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-94078

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-141236

(32) 優先日 平8(1996) 6月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 田中 素之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 曾我部 浩一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

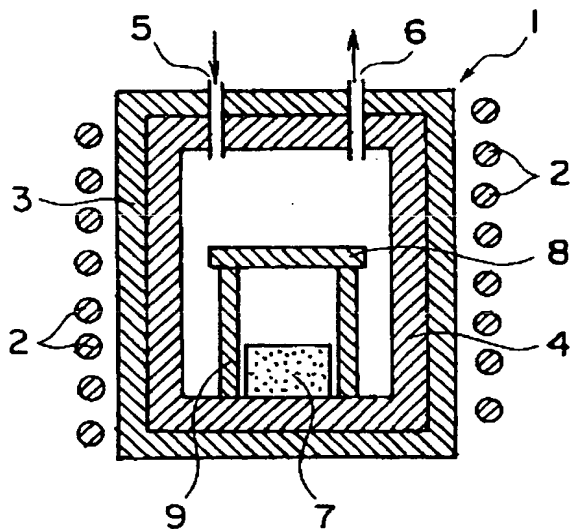
(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

(54) 【発明の名称】 窒化物単結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良質で実用特性を満たすことができ、バルク素材として十分実用に供し得る大きさの窒化物単結晶、及びその簡単で効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 窒化物の粉末と酸化物の粉末の混合粉末、又はアモルファス窒化物の粉末を原料粉末7とし、窒素雰囲気中において該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより前記窒化物の粉末を分解気化せしめ、分解気化成分を気相から基板8上に結晶成長させる。不純物が少なく、例えば長さ及び幅共に10mm以上且つ厚み300 μ m以上、又は長さ20mm以上且つ直径10 μ m以上の大型の窒化物単結晶が、短時間で得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが $300\mu\text{m}$ 以上、又は長さが20mm以上且つ直径が $10\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする窒化物単結晶。

【請求項2】 X線回折のロッキングカーブの半値幅が5分以下であることを特徴とする、請求項1に記載の窒化物単結晶。

【請求項3】 遷移金属の含有量が10ppb以上0.1モル%以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の窒化物単結晶。

【請求項4】 前記遷移金属がチタンであることを特徴とする、請求項3に記載の窒化物単結晶。

【請求項5】 窒素以外の成分の90モル%以上が3B族元素であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の窒化物単結晶。

【請求項6】 上記3B族元素がAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする、請求項5に記載の窒化物単結晶。

【請求項7】 主成分が B_kAl_lN 、 B_kGa_mN 、 $B_kAl_lGa_mN$ ($0.47 \leq k \leq 0.53$ 、 $0.47 \leq l + m \leq 0.53$) のいずれか1種であって、ウルツ鉱型結晶構造を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の窒化物単結晶。

【請求項8】 窒素以外の成分の90モル%以上がケイ素であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の窒化物単結晶。

【請求項9】 酸素含有量が500ppm以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の窒化物単結晶。

【請求項10】 窒化物の粉末に該窒化物と加熱下に反応して該窒化物を分解気化させる酸化物の粉末を混合し、得られた混合粉末を窒素雰囲気中か又は水素及び／又は炭素を含む窒素雰囲気中において、該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより窒化物粉末を分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする窒化物単結晶の製造方法。

【請求項11】 前記窒化物の粉末としてアモルファス窒化物の粉末を使用することを特徴とする、請求項10に記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項12】 窒化物の粉末1モルに対して0.01～10モルの酸化物粉末を混合することを特徴とする、請求項10又は11に記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項13】 前記酸化物粉末が前記加熱温度で気化しない遷移金属元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項10～12のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項14】 前記酸化物粉末が4A族又は5A族元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項13に記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項15】 酸化物粉末が酸化チタンからなることを特徴とする、請求項14に記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項16】 前記酸化物粉末が3B族元素の酸化物からなることを特徴とする、請求項10～12のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項17】 アモルファス窒化物からなる窒化物の粉末を、窒素雰囲気中か又は水素及び／又は炭素を含む窒素雰囲気中において加熱することにより分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする窒化物単結晶の製造方法。

【請求項18】 結晶を成長させる前記基板が、サファイア、炭化ケイ素、窒化アルミニウムのいずれかであることを特徴とする、請求項10～17のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項19】 基板周囲の雰囲気中における酸素分圧を 10^{-2}Torr 以下とすることを特徴とする、請求項10～18のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

【請求項20】 基板周囲の雰囲気中における、水素及び炭素以外の酸化物と酸素の分圧 P_o と、水素と炭素の分圧 P_r との比 P_r/P_o が、 $1 \sim 10^6$ であることを特徴とする、請求項10～19のいずれかに記載の窒化物単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒートシンク、半導体等の電気・電子部品、光学部品、電気機器やOA機器の部品、その他の構造部品として使用される窒化物単結晶、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化物単結晶の製造方法としては、(a) 金属に高温高圧を負荷して窒化する方法（窒化法）、(b) 金属又はその化合物にフラックス成分を加えて加熱溶解し、冷却して窒化物を析出させる方法（フラックス法）、(c) 金属元素の化合物蒸気を輸送反応させて窒化する方法（化学輸送法）、(d) 金属又はその化合物を昇華させて気相から窒化物を析出する方法（昇華法）、及び(e) 金属化合物気体と窒素や窒素化合物気体とを反応させて窒化物を析出させる方法（化学気相合成法）がある。

【0003】例えば、“J. of Crystal Growth”、Vol. 34、(1976)、pp. 263～279には、主にAlN、GaN、InNの単結晶について、(b) フラックス法、(c) 化学輸送法、及び(d) 昇華法による合成が記載されている。しかし、これらの方法によって、ヒートシンクのような電気・電子部品等として有用な大きさの窒化物単結晶が、バルクとして得られたとする記載はない。

【0004】特公平5-12320号公報には、(b)

フラックス法によるAlN単結晶の製造方法が記載されている。即ち、AlNにフラックスとしてアルカリ土類金属酸化物を20～70重量%加え、窒素又は不活性ガス雰囲気中にて1750～2100℃で加熱熔融した後、徐冷して比較的大きな、例えば8mm角のAlN単結晶が得られたとしている。尚、更にPbO、Fe₂O₃、Li₂O、Na₂O等の追加添加によりフラックス効果が促進され、良質の単結晶が得られることが記載されている。

【0005】また、特開平7-277897号公報には、上記と類似の(b)フラックス法であって、AlNをソースとせずAl合金をソースとして、これを直接窒化する方法が記載されている。同公報によれば、0.001～2重量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むAl合金を、非酸化性雰囲気中にて700～1300℃で熔融して窒化し、200～1000μm程度の大きさのAlN結晶が得られたとしている。

【0006】この特開平7-277897号公報に記載の方法においては、非酸化性雰囲気は常圧から数万気圧が有効で、同雰囲気中に微量の酸素を含むことが必須であり、その分圧は10⁻³気圧(0.76Torr)程度が好ましいとされている。また、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の役割は、それらがAl中の不純物酸素をトラップし、自らは揮発性の酸化物として系外に出て、代わりに雰囲気中の窒素が系内に浸透し易くすることにある。従って、上記特公平5-12320号公報の方法に比べ、結晶内の不純物酸素の量は相当少なくなるものと思われる。

【0007】しかし、この方法では、同公報に記載されるようにAlの直接窒化による自己発熱で結晶が崩壊することを避けるため、アルカリ金属やアルカリ土類金属の量を微量に調整する必要がある。また、その実施例に記載のごとく、常圧窒素雰囲気で上記の程度の大きさの結晶を合成するのに、50時間もの長時間を要している。更に、600μm程度の結晶を得るためには5000気圧もの高圧が必要である。このように、特開平7-277897号公報に記載の方法は製造効率に大きな問題がある。

【0008】“Physica Scripta.”、Vol. T39、(1991)、pp. 242～249には、(a)高圧法により、主にGaN、AlN、InNの3B-5族の窒化物単結晶を、最高1800℃の温度と最高15kbの窒素圧力下、又はピストンシリンダー加圧装置で最高20kbまで加圧して合成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、結晶中への十分な窒素の溶解と温度制御の点で問題があり、高圧窒素下での合成によりバルク結晶として得られるものは1mm角以下のものである。又、“Microscope”、22、(1974)、p. 279には、(a)高圧法により、1800℃の高温と15000Torrの高

圧で、55μm×0.1mm×10mm以下の窒化ケイ素単結晶を合成したことが記載されている。

【0009】また、“J. Appl. Phys.”、Vol. 61、(1987)、PP. 2822～2825には、(a)高圧法と(b)フラックス法とを組み合わせた、高温高圧下での熔融析出による窒化物単結晶の合成方法が記載されている。これによれば、約55kBar(5400気圧、4×10⁷Torr)で約1700℃の高温高圧下においてLiCaBN₂溶媒を介して原料BNを熔融し、原料部よりも低温にした結晶成長部に配置した種結晶上にBN単結晶を析出させ、30時間で最大幅3mm及び厚さ1mmのBN単結晶を得ている。しかし、この方法は高温高圧を必要とするが、高温高圧体積の大型化は難しく、従って成長できる単結晶の大型化に限界がある。また、高温高圧の発生には大型の装置が必要であり、製造コストが高くなるという欠点もある。

【0010】1995年5月の国際学会Electronic Material Symposiumでの講演予稿集の第45～47頁において、徳島大学のKurairは、(d)昇華法によるサファイア上へのGaN単結晶の合成を紹介している。それによると、石英管内にサファイア基板と結晶ソースとしてのGaN粉末とを配置し、アンモニア雰囲気中において1100℃で加熱することによって、基板上に厚さ30μmのGaN単結晶を成長させている。

【0011】特公平3-53277号公報には、同じく(d)昇華法の一例として、結晶ソースであるAl₂O₃とSiCを炭素製又はW製の坩堝内に置き、一定間隔を置いてサファイア、W、SiC等の基板を配置し、窒素ガス85%及び水素ガス15%の混合気流中にて1900～2020℃に加熱し、基板上に組成が(SiC)_x(AlN)_{1-x}(但しxは0.2～0.5)の単結晶をエピタキシャル成長させる方法が記載されている。この場合の水素ガスは結晶の成長を促進する役目を果たすものであり、ガスの流動方向は結晶ソースから基板方向とし、基板温度は結晶ソースよりも10～100℃低く保つ。この方法で得られる結晶の大きさは、面積で1cm²程度、厚みで1～10μm程度とされている。

【0012】更に、特公昭62-51240号公報には、SiC単結晶に関するものであるがやはり(d)昇華法による方法が記載されている。この方法は、黒鉛坩堝内にSiC90～40重量%と例えばケイ砂のようなケイ素材10～60重量%の混合物を装填し、100～1500mm水柱(754～870Torr)の不活性ガス雰囲気中にて2300℃以下に加熱し、坩堝内にSiC単結晶を再析出させるものである。同公報によれば、2～9mm角程度の平板状結晶が得られるが、上記ガス圧範囲以外では結晶育成が難しくなるとされている。

【0013】窯業協会誌81、(1973)、441～4

44頁には、(d)昇華法の一例として、高純度Siを窒化して得た Si_3N_4 粉末から黒鉛容器の壁に Si_3N_4 層をコーティングし、これを1700℃で7時間昇華させることにより、容器の蓋内面に Si_3N_4 単結晶を得たことが記載されている。しかし、この方法により得られた Si_3N_4 単結晶は、長さ100 μm 程度で外径20 μm 程度の淡褐色をなす六角柱状単結晶であり、非常に小さなものに過ぎない。

【0014】上記以外にも、“J. of Crystal Growth”、21、(1974)、pp.317～318には、高純度のシリコンを1気圧の窒素気流下に1650℃で6～12時間溶解し、融液から $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の単結晶を合成したことが記載されている。しかし、得られた Si_3N_4 単結晶は、直径が0.1～0.3mm及び長さが数mmの針状のものである。

【0015】また、“Powrer Metallurgy International”、vol.16、No.5、pp.223～226には、(e)化学気相合成法により、 SiCl_4 、 NH_3 、 H_2 の原料ガスを50 Torrで供給し、1500℃に加熱した黒鉛上に幅2mm、長さ3mm及び厚み0.5mmの窒化ケイ素単結晶を合成したことが記載されている。“J. Mater. Sci.”、14、(1979)、p.1952には、 NH_3 + SiCl_4 + H_2 の混合ガスを用いたCVD法により、1400～1600℃の温度と1.5～7.5 Torrの圧力で、大きさが2×3×0.5mm程度の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を合成したことが記載されている。

【0016】上記以外にも、(e)化学気相合成法による Si_3N_4 単結晶の合成も報告されている。例えば、“J. of Crystal Growth”、24/25、(1974)、pp.183～187には、 H_2 + SiCl_4 + N_2 の混合ガスを用いたCVD法により、黒鉛上に1250℃で多結晶 Si_3N_4 を析出させ、昇温して単結晶に成長させたことが記載されている。この方法では、1気圧のCVD法で Si_3N_4 単結晶を合成しているが、得られた単結晶は長さ数mm×直径0.1～0.3mm程度の小さいものに過ぎない。また、“J. Am. Ceram. Soc.”、79(8)、(1996)、pp.2065～2073には、 NH_3 + HSiCl_3 + H_2 の混合ガスを用いたCVD法により、1300～1500℃の温度と0.5 Torrの圧力で、長さ及び直径が数mmの $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶を合成したことが記載されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、窒化物単結晶の製造方法としては、(a)高圧法、(b)フラックス法、(c)化学輸送法、(d)昇華法、(e)化学気相合成法などがある。しかし、(a)高圧法では、結晶中の窒素量の制御が難しく、実用に供し得る大きさのバルク結晶が得られず、しかも製造コストが高いという欠

点があった。(b)フラックス法では、8mm角程度の比較的大きな結晶が得られるが、フラックスによる結晶の純度低下、例えば特に結晶中への酸素の混入が避けられず、実用特性を満たし得る良質な結晶が得られない。また、特開平7-277897号公報に記載のフラックス法に類似の方法では、酸素の混入を少量に抑えられるが、前記のごとく製造効率に問題が残る。更に、(c)化学輸送法では、原料コスト及び製造管理コストがかさむと共に、得られる結晶の配向性が劣るため実用性に乏しく、実用できるとしても極めて薄いものに限られる。

【0018】(d)昇華法では、比較的大きく良質な結晶が得られるが、結晶成長部の条件制御が難しいうえ、昇華の効率が低いために単結晶の大型化が難しく、ヒートシンク、光学部品、半導体、構造材などとして実用可能な大きさの窒化物単結晶をバルク材として得ることができなかった。また、(e)化学気相合成法では、活性の高い原料ガスを高温で長時間取り扱うという安全上の困難さを伴う問題があった。

【0019】特に(e)昇華法において大型の単結晶を成長させるためには、成長用の基板として大型の種結晶を用いることが好ましいが、現状では種結晶として利用できる窒化物の大型結晶はなく、代替として他の単結晶を用いている。しかし、窒化物の成長条件である高温下で利用可能な単結晶は少なく、利用可能でも大きな窒化物単結晶を成長させるために必要な、大型の単結晶を得ることは困難な場合が多かった。また、従来の昇華法では高温窒化雰囲気での成長を行うため、窒化物以外の単結晶では反応が起こりやすく、種結晶として利用できない場合が多かった。例えば、炭化ケイ素を種結晶にして窒化アルミニウムの成長を試みると、炭化ケイ素が反応分解して昇華してしまう。このように、従来の昇華法では温度が高すぎるため、種結晶の利用が困難であった。

【0020】本発明は、このような現状に鑑み、上記した従来方法における種々の欠点を解決して、良質で実用特性を満たすことができ、且つバルク素材として十分実用に供し得る大きさの窒化物単結晶を提供すること、及びそのための窒化物単結晶の簡単で効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、窒化物の粉末を出発原料とする昇華法によって、新たな窒化物単結晶の製造方法を提供するものである。その第一の製造方法は、窒化物の粉末に該窒化物と加熱下に反応して該窒化物を分解気化させる酸化物の粉末を混合し、得られた混合粉末を窒素雰囲気中か又は水素及び/又は炭素を含む窒素雰囲気中において、該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱することにより窒化物粉末を分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする。

【0022】また、本発明が提供する窒化物単結晶の第2の製造方法は、出発原料の窒化物の粉末としてアモルファス窒化物の粉末を選び、このアモルファス窒化物の粉末のみを窒素雰囲気中か又は水素及び／又は炭素を含む窒素雰囲気中において加熱することにより分解気化せしめ、この分解気化成分を気相から基板上に結晶成長させることを特徴とする。

【0023】上記した本発明の窒化物単結晶の製造方法により、初めて、バルク素材として実用に供し得る大きさの窒化物単結晶が得られたものであり、具体的には長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが300 μ m以上の窒化物単結晶、又は長さが20mm以上且つ直径が10 μ m以上の窒化物単結晶を提供することができたものである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の窒化物単結晶の大きさは、長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが300 μ m以上、又は長さが20mm以上且つ直径が10 μ m以上の極めて大型のものである。このように大型の窒化物単結晶の提供により、初めてヒートシンク等の大きな機能素材の作製が可能となるばかりでなく、この大型単結晶から小さなサイズの素材を一度に多数確保することが可能となる。また、サイズが大きくなるほど結晶軸方位の乱れの小さい結晶が得られ、結晶特有の配向性を最大限に生かした実用特性に優れた機能素材とすることができ、逆にサイズが小さくなる程これらのメリットは得られない。

【0025】かかる本発明の窒化物単結晶の結晶性は、X線回折のロッギングカーブの半値幅が5分以下であることが好ましい。このように結晶性の良い単結晶は、結晶中の転位や欠陥が少なく、熱伝導率、電気特性、光学特性が向上する。ロッギングカーブの半値幅が5分を上回ると、結晶中の転位や欠陥が多くなり、優れた特性を安定して発揮することが難しくなる。

【0026】また、本発明の窒化物単結晶は、遷移金属、具体的にはチタン等を10ppb以上0.1モル%以下の割合で含有することが好ましい。遷移金属を微量含有することによって、遷移金属が単結晶中の酸素を結合捕獲し、単結晶中に均一に分布している酸素量を減らして酸素混入による特性の劣化を改善でき、例えば熱伝導率を向上させることができる。この遷移金属の含有量が10ppb未満では特性向上の効果が乏しく、逆に0.1モル%を越えると単結晶中に遷移金属やその酸化物、窒化物等の異物が析出するため、特性が劣化する。

【0027】かかる本発明の窒化物単結晶において、特に窒素以外の成分の90モル%以上が、3B族元素、具体的にはAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種であるか、又はケイ素であることが好ましい。これらの3B族元素が窒素以外の成分の90モル%未満では、例えばAlNにおける熱伝導性、絶縁性、誘

電特性や、GaNにおける発光特性、半導体特性のような、各窒化物に固有の特性が薄められたり、場合によってはその特性が失われるからである。また、ケイ素が窒素以外の成分の90モル%未満では、窒化ケイ素固有の特性、例えば高強度、耐熱衝撃性が薄められたり、場合によってはその特性が失われる。尚、各3B族元素の窒化物又は窒化ケイ素の特性に基づいて固有の機能を得るためには、単結晶中の窒素以外の成分の95モル%以上が3B族元素か又はケイ素であることが更に好ましい。

【0028】特に、窒化物単結晶の主成分が、 B_kAl_lN 、 B_kGa_mN 、 $B_kAl_lGa_mN$ （ただし、 $0.47 \leq k \leq 0.53$ 、 $0.47 \leq l+m \leq 0.53$ ）のいずれか1種であって、ウルツ鉱型結晶構造を有する場合、ヒートシンク、青色－紫外発光素子、高温半導体、光学部品、機械部品、工具等として優れた機能が期待できる。これらの単結晶では、kが上記の0.47～0.53の範囲内にあるときウルツ鉱型のものが得られるが、この範囲を外れるとグラファイト型の六方晶BNが混入するため、上記のような用途向けとしては望ましくない。

【0029】また、窒化物単結晶に含まれる酸素含有量は500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下が更に好ましい。酸素含有量を上記のごとく低く抑えることにより、熱伝導性、光吸収、及び半導体特性において更に好ましい物性が得られるからである。逆に酸素含有量が500ppmを越えると、熱伝導率及び半導体特性が低下する傾向があり、特に酸素による不純物エネルギーレベルの影響が現れ易いため、n型半導体の作製が不可能になることもある。

【0030】次に、本発明の窒化物単結晶の製造方法について説明する。本発明の第1の製造方法においては、原料粉末として窒化物粉末と酸化物粉末の混合粉末を使用する。この混合粉末を加熱して気化させる際に、窒化物と酸化物の反応を利用することにより、窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で窒化物粉末を分解気化させることができる。この分解気化成分を窒素の雰囲気中で気相から基板上に結晶成長させることによって、上記のごとく例えば長さ及び幅が共に10mm以上且つ厚みが300 μ m以上、又は長さが20mm以上且つ直径が10 μ m以上という、大型の窒化物単結晶が合成できるのである。

【0031】また、本発明の第2の製造方法においては、窒化物の粉末としてアモルファス窒化物の粉末を単独の原料粉末として使用する。この第2の製造方法においては、アモルファス窒化物が結晶質の窒化物に比べて昇華し易いため、低温で高速の昇華が可能である。この分解気化成分を窒素の雰囲気中で気相から基板上に結晶成長させることによって、上記のごとく大型の窒化物単結晶を効率良く合成できる。尚、アモルファス窒化物の粉末を用いる第2の製造方法では、酸化物粉末を混合しなくても窒化物単結晶の結晶成長が可能となるが、前記

第1の製造方法の原料粉末としてアモルファス窒化物粉末を使用すれば、更に酸化物粉末の介在によって、アモルファス窒化物の粉末の昇華を一層促進させることができ、より一層効率的な窒化物単結晶の製造が可能となる。

【0032】原料粉末であるアモルファス窒化物を含む窒化物の粉末としては、3B族元素の窒化物、具体的にはAl、Ga、Inからなる群から選ばれた少なくとも1種の窒化物か、又はケイ素の窒化物であることが好ましい。目的とする窒化物単結晶の種類に応じて、これらの窒化物粉末を単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。特にAlNやSi₃N₄は通常では昇華させるのに高温が必要であるが、本発明の第1又は第2の製造方法では、これらの原料でも低温で高速の昇華が可能となるため、従来に比べて遥かに効率的に単結晶の合成を行うことができる。

【0033】一方、第1の製造方法で用いる酸化物粉末は、加熱下で窒化物と反応してその窒化物を分解気化させる作用を有するものであれば良い。この窒化物と酸化物の反応によって、窒化物粉末と酸化物粉末を混合して加熱したとき、その窒化物本来の昇華温度又は熔融温度（以下、分解温度と称する）よりも低い温度で窒化物粉末が分解し、その含有金属と窒素及び酸素とからなる分解気化成分を生成させることができる。この分解気化成分が、後述する窒素の雰囲気中での気相反応により、基板上に含有金属の窒化物を結晶成長させるのである。

【0034】第1の製造方法で窒化物の分解点を低下させる作用を有する好ましい酸化物としては、上記加熱温度で気化しない遷移金属元素の酸化物があり、その中でも4A族又は5A族元素の酸化物が好ましい。遷移金属元素の酸化物粉末を使用することによって、上記の3B族元素又はケイ素の窒化物をその分解温度より低い温度で分解気化させることができると共に、その反応温度で酸化物自らは気化しないため、高純度の窒化物単結晶を育成できる。中でも4A族及び5A族元素の酸化物を使用すれば、窒化物との反応により生成する新たな酸化物、窒化物、酸窒化物もその反応温度で気化しないため、酸素の含有量が極めて少ない窒化物単結晶が得られ、しかもその結晶成長速度を更に速めることができる。これらの点から、酸化物粉末としては酸化チタン粉末が特に好ましい。

【0035】また、上記酸化物粉末として、3B族元素の酸化物の粉末を使用することもできる。3B族元素の酸化物は、上記遷移金属元素の酸化物と同様に、3B族元素又はケイ素の窒化物と反応して上記分解気化成分を形成するので、同様に気相から窒化物単結晶を成長させることができる。ただし、3B族元素の酸化物を使用すると、窒化物との反応時に酸化物自体から気化成分が生じる場合がある。しかし、その場合でも、基板上に3B族元素が積極的に供給されることになるので、3B族元素

の窒化物の結晶成長が促進されて成長速度を早めることができ、得られる窒化物単結晶の結晶品質への悪影響もなく、好都合である。

【0036】窒化物粉末と酸化物粉末の混合割合は、窒化物粉末1モルに対して酸化物粉末を0.01～10モルの割合とすることが好ましく、0.1～5モルの割合とすることが更に好ましい。この混合割合とすることによって、目的組成の窒化物単結晶が得られるばかりか、酸化物から窒化物単結晶への混入酸素量を500ppm以下に抑え、且つ窒化物単結晶の成長速度を早めることができる。その原因は明らかではないが、上記混合割合とすることで酸化物自体の気化が抑えられ、窒化物単結晶への酸素や不純物金属の取り込みが抑制されると共に、窒化物との反応による分解気化成分の発生速度が高まることによるものと考えられる。

【0037】次に、第1及び第2の製造方法における原料粉末の加熱、即ち窒化物粉末と酸化物粉末の混合粉末又はアモルファス窒化物の粉末の加熱は窒素雰囲気中で行うが、水素及び／又は炭素を含む窒素雰囲気を使用することもできる。これらの原料粉末は、上記のごとく当該窒化物の昇華温度又は熔融温度よりも低い温度で加熱するだけで、窒化物粉末が酸化物粉末と反応して分解気化し又はアモルファス窒化物の粉末が単独で分解気化し、この分解気化成分が上記の雰囲気において気相反応により窒化物として基板上に結晶成長する。しかも、酸素の混入量が少なく抑えられるので、優れた品質であって、良好な特性を示す窒化物単結晶が得られる。

【0038】また、基板周囲の雰囲気中における酸素分圧を 10^{-2} Torr以下とすることにより、単結晶中への酸素混入量を300ppm以下に抑えることができ、一層優れた窒化物単結晶が得られる。更に、基板周囲の雰囲気を制御して、水素及び炭素以外の酸化物と酸素の分圧 P_o と、水素と酸素の分圧 P_r との比(P_r/P_o)を、 $1 \sim 10^6$ の範囲とすることによって、酸素混入量が200ppm以下で、炭素や水素の混入も抑えられた高品質の窒化物単結晶を得ることができる。上記 P_r/P_o 比が1未満では酸素の混入抑制効果が小さくなる場合があり、また 10^6 を越えると結晶中への炭素や水素の混入が避けられない。

【0039】窒化物単結晶を成長させるための基板としては、本発明では上記のごとく従来よりも低い温度で窒化物の分解気化が可能となるので、この分解気化の温度に耐え得る材質であれば使用が可能である。具体的には、サファイア、炭化ケイ素などの単結晶基板を使用することができ、特にこれらは窒化物に比べて大型の基板が得やすいので、大型の窒化物単結晶の製造に有効である。

【0040】

【実施例】

実施例1

原料粉末としてAlN粉末と酸化物粉末を使用して、下記のごとく昇華法によりAlN単結晶の合成を行った。即ち、純度99%のAlN粉末20.5gに純度99%のTiO₂粉末8.0g (AlNに対するTiO₂のモル比0.2)を添加し、これに炭素雰囲気源となるフェノール9g (AlNに対するモル比1.0)を加えてエタノール中で超音波混合を行い、その後乾燥することによりエタノールを除去して混合粉末とし、これを圧縮成形した。一方、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされた6H型SiC単結晶板を準備した。

【0041】上記混合粉末からなる原料粉末と基板を、図1に示すように加熱炉内に配置した。即ち、加熱炉1は、誘導加熱コイル2と断熱材マッフル3とを備え、断熱材マッフル3内には蓋を備えた容器状のMo坩堝4が備え付けてある。また、この加熱炉1の上部には、雰囲気ガスの入口5と出口6を設けてある。この加熱炉1のMo坩堝4内に上記の圧縮成形した原料粉末7を配置し、この原料粉末7の上方に対向させて上記SiC単結晶板からなる基板8をAlN焼結体板9で支持してセットした。

【0042】この加熱炉1の内部を一旦真空に排気した後、入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760Torr)とし、誘導加熱コイル2によりMo坩堝4内の混合粉末7の周囲を1800℃(AlNの分解温度2200℃)に加熱すると共に、加熱部制御により基板8の周囲を1700℃に昇温して24時間保持した。この時のMo坩堝4内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005Torrであり、炭素分圧(P_r)と酸素分圧(P_o)の比P_r/P_oは2であった。

【0043】上記24時間の反応後、SiC単結晶板からなる10mm角の基板8の下側表面に、10mm角で厚み7100μmの透明琥珀色の塊が成長していた。X線回折による結晶性評価の結果、この結晶の結晶構造は窒化アルミニウムに一致し、その単結晶であることが確認できた。また、この結晶の組成分析の結果、3B族であるAlの含有量は窒素以外の成分の92モル%であ

り、酸素量は460ppm、炭素が8モル%及びTiが0.06モル%であった。この結晶の窒化アルミニウム(0002)面のロックングカーブをCu-Kα線によるガリウム(110)面を用いた4結晶法で測定した半値幅は36秒であった。

【0044】実施例2

上記実施例1と同一のAlN粉末とTiO₂粉末、及び同一材料で同一サイズのSiC単結晶板からなる基板を用いて、実施例1と同様に窒化アルミニウム単結晶の合成を実施した。ただし、実施例1と同量のAlN粉末に対して混合するTiO₂粉末のモル比(TiO₂/AlN)を下記表1のように変化させ、炭素雰囲気源であるフェノールを添加せずにエタノール中で混合し、乾燥して各々原料粉末とした。また、TiO₂粉末に代えて、ZrO₂、V₂O₅、Cr₂O₃の各粉末を使用し、同様に混合して原料粉末を準備した。

【0045】使用した加熱炉1は実施例1と基本的に同じものであるが、図2に示すように断熱材マッフル3の内側に蓋を備えた容器状の黒鉛坩堝10を配置し、その内側に蓋のないBN坩堝11をセットした。このBN坩堝11内に、上記の各原料粉末7を入れ、その上方に対向させ黒鉛坩堝10の蓋の内側にSiC単結晶板の基板8を配置した。この状態で、実施例1と同様にして窒化アルミニウム単結晶の育成を行った。また、比較例として、原料粉末7を窒化アルミニウムの分解温度以上の2300℃に昇温し、基板8の周囲の温度を2100℃にセットした以外は、上記と同様にして窒化アルミニウム単結晶の育成を行った。

【0046】表1に各試料ごとに単結晶の育成条件を、及び表2に得られた窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量をまとめて示した。尚、参考のために、実施例1のものを試料1として表1に併記した。また、表1の実施例2における試料2～9の炭素分圧(P_r)は、黒鉛坩堝10に由来するものである。

【0047】

【表1】

試料	酸化物	モル比 (対AlN)	雰囲気 (Torr)	加熱温度 (℃)	O ₂ 分圧 (Torr)	P _r /P _o 分圧比	基板温度 (℃)
1	TiO ₂	0.2	N ₂ (760)	1800	0.005	2.0	1700
2	TiO ₂	0.005	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
3	TiO ₂	0.75	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
4	TiO ₂	5.0	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
5	TiO ₂	12.0	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
6	ZrO ₂	0.2	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
7	V ₂ O ₅	0.2	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
8	Cr ₂ O ₃	0.2	N ₂ (760)	1800	0.05	2.0	1700
9*	TiO ₂	0.2	N ₂ (760)	2300	0.0002	1000	2100

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0048】

【表2】

長さ×幅 厚み 成分含有率(モル%) 酸素量

試料	(mm)	(μ m)	A l	炭素	Al以外金属	(ppm)
1	10×10	7100	92	8	Ti 0.06	460
2	10×10	320	92	8	Ti 0.01	120
3	10×10	8200	92	8	Ti 0.02	350
4	10×10	6400	92	8	Ti 0.1	410
5	10×10	5800	92	8	Ti 0.2	610
6	10×10	4300	92	8	Zr 0.03	230
7	10×10	9600	92	8	V 0.1	390
8	10×10	6100	90	8	Cr 2.0	470
9*	4×4	1900	100	0	Ti 0.05	110

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0049】上記の結果から分かるように、本発明方法によれば、原料としたA l Nの分解温度(2200℃)よりも低い温度で、且つ10時間という極めて短い保持時間で、高純度のA l N単結晶を合成することができる。しかも、得られるA l N単結晶はいずれも10mm角以上で且つ厚みが300 μ m以上であって、バルク材として十分大型であることが分かる。

【0050】しかし、比較例の試料9に示すごとく、A l Nの分解温度以上に加熱すると、極めて小さなサイズの単結晶しか得られない。また、窒化物粉末に対する酸化粉末のモル比が0.01未満の試料2では、結晶の成長速度が低下するため厚みが薄くなり、逆にこのモル比が10を越える試料5では酸素の含有量が500ppmを越え、結晶の純度が低下することが分かる。更に、試料8では酸化粉末としてC r₂O₃粉末を用いたので、加熱時に一部が気化して結晶中のC r含有量が多くなっている。

【0051】実施例3

原料粉末として前記実施例1と同一のA l N粉末とT i O₂粉末を用い、T i O₂/A l Nのモル比を実施例1と

同じ0.2とし、ただし炭素雰囲気源としてのフェノールを添加しない以外は、実施例1と同様にして原料粉末を準備した。また、実施例1と同一材料で同一サイズのS i C単結晶板を基板として用いた。

【0052】使用した加熱炉1は、図3に示すように基本的に実施例2のものと同一であるが、黒鉛坩堝10の内側に配置するB N坩堝11を蓋付きの容器状のものとし、誘導加熱コイル2は加熱炉1の下側半分にのみ配置した。この加熱炉1の容器状のB N坩堝11内に上記原料粉末7を入れ、実施例1と同様にして窒化アルミニウム単結晶の合成を実施した。ただし、導入する雰囲気ガスとその圧力を、下記表3に示すごとく試料ごとに变化させた。

【0053】下記表3に各試料ごとに単結晶の育成条件をまとめ、下記表4に得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量をまとめて示した。尚、表3の実施例3における各試料の分圧P rは、雰囲気ガスとして導入した水素ガスによるものである。

【0054】

【表3】

試料	雰囲気ガス	ガス圧力 (Torr)	加熱温度 (℃)	O ₂ 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (℃)
10	N ₂ +30%H ₂	760	1800	0.0005	500000	1700
11*	Ar+30%H ₂	760	1800	0.0005	500000	1700
12	N ₂ +2%H ₂	760	1800	0.5	30	1700
13	N ₂ +10%H ₂	0.05	1800	0.01	0.5	1700
14	N ₂ +90%H ₂	10	1800	0.0002	50000	1700
15	N ₂ +90%H ₂	100	1800	0.0002	500000	1700
16	N ₂ +90%H ₂	760	1800	0.0002	3000000	1700

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0055】

【表4】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μ m)	成分含有率(モル%)				酸素量 (ppm)
			A l	水素	Al以外金属		
10	10×10	8700	95	5	Ti 0.06		450
11*	結晶析出せず		—	—	—	—	—
12	10×10	9800	97	3	Ti 0.06		650
13	10×10	9700	99	1	Ti 0.06		560
14	10×10	8800	95	5	Ti 0.06		470
15	10×10	7500	93	7	Ti 0.06		210

16 10×10 6800 85 15 Ti 0.06 130

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0056】上記の結果から分かるように、水素を含む窒素ガス雰囲気を用いても大型サイズで高純度のAlN単結晶が得られるが、窒素を含まない雰囲気を用いた試料11では結晶の析出が起らない。また、雰囲気中の酸素分圧が0.01 Torrを越える試料12及びPr/Po分圧比が1未満の試料13では、得られるAlN単結晶中の酸素量が共に500 ppmを越えてしまい、逆にPr/Po分圧比が10⁶を越える試料16では結晶中のAl成分量が90モル%に満たないことが分かる。

【0057】実施例4

実施例1で使用したAlN粉末69.6gと純度99%のGa₂O₃粉末46.9g (AlNに対するGa₂O₃のモル比0.15)をエタノール中で混合し、乾燥して圧縮成形し、原料粉末とした。結晶成長用の基板は、実施例1と同じSiC単結晶板とした。加熱炉は実施例3で用いものと同じ図3に示す加熱炉1を使用し、成形した原料粉末7はBN坩堝11の底部に配置し、基板8は実施例1と同様にAlN焼結体板で支持して原料粉末7の上方に保持した。

【0058】この状態で、加熱炉1の内部を真空引きし、その後窒素70%と水素30%の混合ガスを導入して内部の圧力を10 Torrに保持しながら、原料粉末7を1500℃及び基板8を1100℃まで昇温して5時間保持した。このとき、実施例1と同様の方法により基板8の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は0.005 Torr、及びPr/Po分圧比は600であった。

【0059】その結果、SiC単結晶板からなる基板8には、長さ×幅が10×10mmで且つ厚みが710μmのAlGa単結晶が形成された。この結晶のAl量とGa量の合計は、同結晶中の窒素以外の成分の95モル%であり、水素量は5モル%、酸素量は150 ppmであった。

【0060】実施例5

純度99%のGaN粉末41.9gと実施例1で使用したTiO₂粉末40.0g (GaNに対するTiO₂のモル比1)をエタノール中で混合し、乾燥して圧縮成形し、原料粉末とした。また、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされたAl₂O₃単結晶板を用意した。

【0061】使用した加熱炉1は、図4に示す筒状の石英容器12であり、その外周に誘導加熱コイル2を備えると共に、石英容器12の両端にはそれぞれ雰囲気ガスの入口5と出口6が設けてある。この石英容器12の内側下部に黒鉛ボート13を配置し、その上に成形した原料粉末7を載せると共に、原料粉末7の上方に基板8を

対向させてセットした。尚、原料粉末7の表面と基板8の表面の間隔は5mmとした。

【0062】この状態で、石英容器12の内部を真空引きした後、窒素90%と水素10%の混合ガスを導入して内部の全ガス圧力を760 Torrとし、原料粉末7をGaNの分解温度1100℃より低い1000℃に昇温し、且つ基板8は900℃に昇温して12時間保持した。このとき、実施例1と同様の方法により基板8の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は0.002 Torr、及びPr/Po分圧比は300,000であった。

【0063】Al₂O₃単結晶板からなる基板8の上に形成されたGaN単結晶は、長さ×幅が10×10mmで且つ厚みが800μmであり、この結晶中の窒素以外の成分に対するGa量は95モル%であり、水素量は5モル%、酸素量は100 ppmであった。

【0064】実施例6

実施例1と同じAlN粉末40.5gに対して純度99%のB₂O₃粉末を下記表5に示すモル比でそれぞれ配合し、エタノール中で混合した後、乾燥して圧縮成形し、それぞれ原料粉末とした。結晶成長用の基板としては、実施例1と同じSiC単結晶板を用いた。また、加熱炉は図2のものを使用し、原料粉末7及び基板8の配置も図2と同様とした。

【0065】この状態で、加熱炉1の内部を真空引きした後、窒素ガスを導入して内部の全ガス圧力を760 Torrとし、原料粉末7をAlNの分解温度である2200℃より低い1800℃に昇温し、且つ基板8は1700℃に昇温して24時間保持した。このとき、実施例1と同様の方法により基板8の周囲の雰囲気ガスを分析したところ、酸素分圧は0.008 Torrであり、Pr/Po分圧比は2であった。

【0066】この結果、いずれの試料も、基板8上に長さ×幅が10×10mmのBA₁N単結晶が得られた。得られた各結晶の評価結果を表5に併せて示した。尚、いずれの結晶も、AlとBの合計量は同結晶中の窒素以外の成分の96モル% (両者のモル比は表5に示す)で、AlとB以外の金属成分は0モル%であった。下記表5の結果から、B_kAl₁N系結晶では、0.47 ≤ k ≤ 0.53の範囲においてウルツ鉱型単相の単結晶が得られ、それ以外ではグラファイト型BNが混入することが分かる。このことは、B_kGa_aN系及びB_kAl₁Ga_aN系の結晶においても同様である。

【0067】

【表5】

試料	(対AlN)	B ₂ O ₃ モル比	結晶厚み	(μm)	結晶構造	酸素量	炭素	Al:B
						(ppm)	(%)	(モル比)

17	1.4	9400	ウツ鉍型BA1N	400	4	51:49
18	0.9	9200	ウツ鉍型A1N+グラファイト型BN	390	4	54:46
19	1.8	9500	ウツ鉍型A1N+グラファイト型BN	410	4	46:54

【0068】尚、上記各実施例では、結晶成長用の基板として全て10mm角の大きさのものを使用した。基板の大きさを10mm角よりも大きくすることによって、更に大型の窒化物単結晶を合成することが可能である。

【0069】実施例7

原料粉末として純度99%のアモルファスA1Nの粉末を用いて、昇華法によりA1N単結晶の合成を行った。即ち、図5に示すように、20gのアモルファスA1N粉末からなる原料粉末7を単結晶成長用のA1N焼結体容器14中に入れ、加熱炉1内に設置した。

【0070】この図5の加熱炉1は、基本的に図2と同じであり、誘導加熱コイル2と断熱材マッフル3とを備え、断熱材マッフル3内には蓋を備えた容器状の黒鉛坩堝10が備え付けてある。また、加熱炉1の上部には、雰囲気ガスの入口5と出口6を設けてある。この加熱炉1の黒鉛坩堝10内に蓋のないBN坩堝11を配置し、このBN坩堝11内に上記アモルファスA1N粉末の原料粉末7を入れたA1N焼結体容器14を収納した。

【0071】この加熱炉1内を一度真空引きした後、入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760 Torr)の窒素雰囲気とし、誘導加熱コイル2によりA1N焼結体容器14及びその中の原料粉末7を1850℃に加熱し、6時間保持した。この時のA1N焼結体容器14内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.0001 Torrであり、炭素分圧(P_r)と酸素分圧(P_o)の比P_r/P_oは10000であった。

【0072】その結果、A1N焼結体容器14の内側に、長さ60mm及び直径2mmの棒状の透明琥珀色の塊が成長していた。X線回析による結晶性評価の結果、その結晶構造は窒化アルミニウムに一致し、単結晶であることが確認できた。また、組成分析の結果、アルミニウムの含有率は66重量%、窒素34重量%であり、酸素量は200ppmで、実施例1と同様に測定したX線回析ピークの半価幅は40秒であった。

【0073】尚、比較例として、原料にA1Nの結晶質粉末を用いた以外は、上記実施例7と同様にしてA1N単結晶の合成を試みたが、加熱炉内のどこにも析出物は全く認められなかった。

【0074】実施例8

実施例7と同じアモルファスA1N粉末20.5gに、純度99%のTiO₂粉末29.96gを添加し、インプロパノール中で超音波混合を行った後、乾燥させてインプロパノールを除去して原料粉末とした。この原料粉末を、図5に示すように実施例7と同様に、A1N焼結体容器14に入れ、加熱炉1のBN坩堝11内に収納した。

【0075】この加熱炉1内を一度真空引きした後、炉内に窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、A1N焼結体容器14を1900℃に加熱し、6時間保持した。この時のA1N焼結体容器14内の酸素分圧は0.01 Torrであり、炭素分圧(P_r)と酸素分圧(P_o)の比P_r/P_oは10であった。

【0076】その結果、A1N焼結体容器14の内側に、長さ100mm及び直径4mmの棒状の塊が成長していた。この結晶を、実施例7と同様に評価したところ、窒化アルミニウム単結晶であり、酸素量が450ppm、及びX線回析ピークの半価幅は56秒であった。

【0077】また、アモルファスA1N粉末の代わりにA1Nの結晶質粉末を用いた以外は上記実施例8と同様にして、A1N単結晶の合成を行った結果、A1N焼結体容器の内側に、長さ20mm及び直径0.8mmのA1N単結晶の塊が析出した。

【0078】実施例9

前記実施例7と同じアモルファスA1N粉末25gを原料粉末とし、基板としてサファイア(0001)面基板を用意した。図2に示す加熱炉1を用い、その黒鉛坩堝10内に配置した蓋のないBN坩堝11内に上記アモルファスA1N粉末の原料粉末7を直接入れ、この原料粉末7から20mm離して、黒鉛坩堝10の蓋の内側に上記基板8を配置した。

【0079】その後、加熱炉1内を一度真空引きした後、炉内に窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、BN坩堝11を1600℃に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の酸素分圧は0.0001 Torrであり、炭素分圧(P_r)と酸素分圧(P_o)の比P_r/P_oは10であった。

【0080】その結果、サファイア単結晶からなる10×10mmの基板8の全面に、A1N単結晶膜が厚み400μmで成長していた。このA1N単結晶は、酸素量が480ppmで、X線回析ピークの半価幅は76秒であった。

【0081】比較例として、BN坩堝11の温度を1800℃とした以外は上記実施例9と同様にして単結晶の合成を行ったところ、6時間保持後のサファイア基板の表面は侵食されて荒れており、大型で健全な単結晶は得られなかった。

【0082】実施例10

純度99%のアモルファスSi₃N₄粉末35.07gと純度99%のTiO₂粉末14.98gをエタノール中で超音波混合し、乾燥させてエタノールを除去し、原料粉末とした。この原料粉末を、図5に示すように、加熱炉1の蓋のないBN坩堝11内に配置したA1N焼結体容器14に収納した。

【0083】この加熱炉1内を一度真空引きした後、窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、BN坩堝11内を1550℃に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005 Torrであり、炭素分圧(Pr)と酸素分圧(Po)の比Pr/Poは5であった。

【0084】その結果、AlN焼結体容器14内に、長さ30mm、幅0.1mm、厚み10μmのリボン状の窒化ケイ素単結晶が得られた。このSi₃N₄単結晶の酸素量は490ppmで、X線回折ピークの半価幅は85秒であった。

【0085】尚、比較のために、原料粉末としてAlNの結晶質粉末のみを用いた以外は上記実施例10と同様にして単結晶の生成を試みたが、析出物は全く得ることができなかった。

【0086】実施例11

上記実施例10と同じアモルファスSi₃N₄粉末とTiO₂粉末とからなる原料粉末を使用し、図2に示すように、この原料粉末7を加熱炉1の蓋のないBN坩堝11内に配置した。また、炭化ケイ素(0001)面基板からなる基板8を用意し、この基板8を原料粉末7の上方に20mm離して設置した。

【0087】次に、加熱炉1内を一度真空引きした後、窒素ガスを導入して1気圧の窒素雰囲気とし、BN坩堝

11を1550℃に加熱して6時間保持した。この時のBN坩堝11内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005 Torrであり、炭素分圧(Pr)と酸素分圧(Po)の比Pr/Poは5であった。

【0088】その結果、SiC単結晶からなる10mm×10mmの基板8の全面に、窒化ケイ素単結晶膜が350μmの厚みに成長していた。この単結晶膜は、酸素量が470ppmで、X線回折ピークの半価幅は90秒であった。

【0089】尚、比較例として、加熱炉内の温度を1800℃とした以外は上記実施例11と同様にして単結晶を合成したところ、6時間の保持後にはSiC単結晶の基板が昇華して無くなっていた。

【0090】実施例12

純度99%のAlN粉末と純度99%のTiO₂粉末を用いて、図2に示す加熱炉1を用いて実施例2と同様に窒化アルミニウム単結晶の合成を行った。ただし、AlN粉末に対して添加するTiO₂粉末のモル比(TiO₂/AlN)又は加熱温度を下記表6に示すように変化させた。各試料ごとの結晶育成条件を表6に、及び得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量及び特性を表7にまとめて示した。

【0091】

【表6】

試料	酸化物	モル比 (対AlN)	雰囲気 (Torr)	加熱温度 (℃)	O ₂ 分圧 (Torr)	Pr/Po 分圧比	基板温度 (℃)
20	TiO ₂	0.2	N ₂ (760)	1900	0.005	2.0	1700
21	TiO ₂	0.2	N ₂ (760)	1950	0.005	2.0	1700
22	TiO ₂	0.2	N ₂ (760)	2000	0.005	2.0	1700
23	TiO ₂	0.001	N ₂ (760)	1900	0.001	10.0	1700
24	TiO ₂	10.0	N ₂ (760)	1900	0.01	1.0	1700

【0092】

【表7】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μm)	成分含有率(モル%)			酸素量 (ppm)	ロッキング カーブ(分)	熱伝導率 (W/mK)
			Al	炭素	Al以外金属			
20	10×10	8400	92	8	Ti 0.06	460	0.9	310
21	10×10	9300	92	8	Ti 0.06	460	4.7	280
22	10×10	10100	92	8	Ti 0.06	460	5.2	200
23	10×10	310	92	8	Ti 8ppb	250	5.1	220
24	10×10	6100	92	8	Ti 0.15	649	5.5	190

【0093】上記の結果から分かるように、X線回折におけるロッキングカーブの半価幅が5分を上回ると熱伝導率が低下する傾向にあり、安定した特性を得るためには半価幅が5分以下であることが好ましい。また、遷移金属であるチタンの含有量が10ppb未満であったり、0.1モル%を越えても熱伝導率が低下する傾向があり、安定した特性を得るためには遷移金属の含有量を10ppb以上0.1モル%以下の範囲とすることが好ましいことが分かる。

【0094】実施例13

原料粉末として純度99%のアモルファス窒化アルミニウム粉末を使用し、酸化物粉末を混合せずに、下記表8に示す結晶育成条件の下で実施例2と同様の方法により窒化アルミニウム単結晶の合成を行った。また、比較のために、純度99%の結晶質の窒化アルミニウム粉末のみを用いて(酸化物粉末使用せず)、同様に結晶の合成を行った。得られた各窒化アルミニウム単結晶のサイズと成分量を表9に示した。

【0095】

【表8】

雰囲気 加熱温度 O₂分圧 Pr/Po 基板温度

試料	原料粉末	(Torr)	(°C)	(Torr)	分圧比	(°C)
25	アモルファスAlN	N ₂ (760)	1850	0.0005	500000	1700
26*	結晶質AlN	N ₂ (760)	1850	0.0002	500000	1700

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0096】

【表9】

試料	長さ×幅 (mm)	厚み (μm)	成分含有率(モル%)			酸素量 (ppm)
			Al	炭素	Al以外金属	
25	10×10	450	98	2	無し	460
26*	結晶析出せず					

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0097】上記の結果から、原料粉末としてアモルファス窒化物の粉末を使用することによって、結晶質窒化物の粉末を用いる場合に比べて、低温で窒化物単結晶の合成が可能であることが分かる。

【0098】実施例14

純度99%のアモルファス窒化ケイ素の粉末20gに、純度99%のTiO₂粉末2.1g (TiO₂/Si₃N₄のモル比0.1)を添加し、エタノール中で超音波混合を行い、その後乾燥することによりエタノールを除去し、得られた混合粉末を圧縮成形して原料粉末とした。一方、結晶成長用の基板として、10mm角のc面カットされた6H型SiC単結晶板を準備した。

【0099】この原料粉末と基板を、図6に示すように、加熱炉1内に配置した。即ち、加熱炉1は、誘導加熱コイル2の内側にセラミックスの真空容器15を備え、この真空容器15内に断熱材マッフル3、その内側に蓋を備えた黒鉛坩堝10、更にその内側に蓋のないBN坩堝11が配置されている。このBN坩堝11内に前記原料粉末7を入れ、その上方に対向させて前記基板8を配置した。

【0100】この加熱炉1内を一旦真空にした後、雰囲気ガスの入口5から窒素ガスを導入して炉内を1気圧(760Torr)とし、誘導加熱により黒鉛坩堝10内の原料粉末7の周囲を1600℃(Si₃N₄の分解温度1750℃)に加熱する一方、加熱部制御により基板8の周囲を1500℃に昇温して、24時間保持した。このときの黒鉛坩堝10内の気相成分を分光分析した結果、酸素分圧は0.005Torr、炭素分圧(P_r)と酸素分圧(P_o)の比P_r/P_oは50000であった。

【0101】上記24時間の反応後、SiC単結晶からなる10mm角の基板8の下側表面に、10mm角で厚み450μmの透明な塊が成長していた。X線回折の結果、この結晶は窒化ケイ素単結晶であることが確認できた、また、この結晶の組成分析の結果、ケイ素の含有量

は窒素以外の成分の98モル%であり、酸素量は180ppm、炭素量が2モル%、チタンが0.02モル%であった。

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、酸素等の不純物含有量が少なく高品質であって、寸法的に極めて大きなバルクとしての窒化物単結晶を、昇華法を用いた簡単な方法により短時間で合成することができる。従って、本発明により、ヒートシンク、半導体等の電気・電子部品、光学部品、電気機器やOA機器の部品として有用な窒化物単結晶を、大型バルク材として安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図2】実施例2、6、9、11、12、13で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図3】実施例3、4で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図4】実施例5で用いた石英容器からなる加熱炉を示す概略の断面図である。

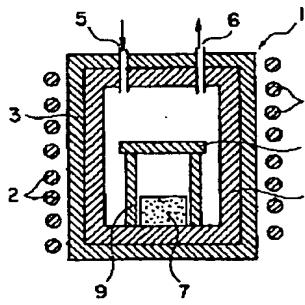
【図5】実施例7、8、10で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

【図6】実施例14で用いた加熱炉を示す概略の断面図である。

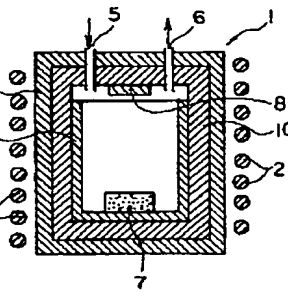
【符号の説明】

- 1 加熱炉
- 2 誘導加熱コイル
- 3 断熱材マッフル
- 4 Mo坩堝
- 5 雰囲気ガスの入口
- 6 雰囲気ガスの出口
- 7 原料粉末
- 8 基板
- 9 AlN焼結体板
- 10 黒鉛坩堝
- 11 BN坩堝
- 12 石英容器
- 13 黒鉛ボート
- 14 AlN焼結体容器
- 15 真空容器

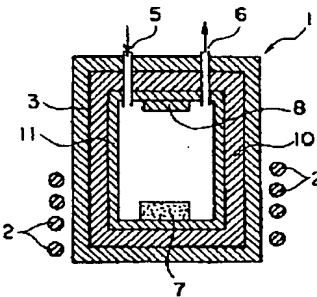
【図 1】



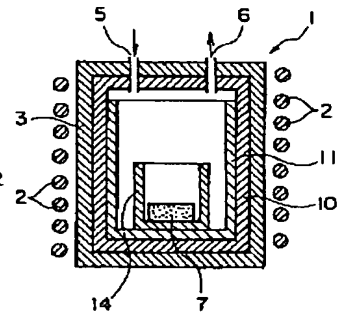
【図 2】



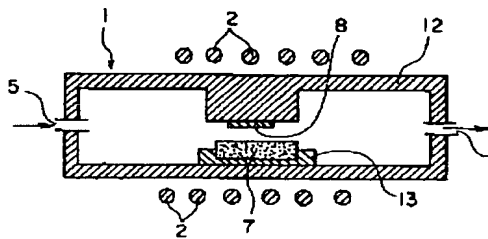
【図 3】



【図 5】



【図 4】



【図 6】

